

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

1

【物件名】

刊行物 2

【添付書類】

刊行物 2

098

(16) 日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-275842  
(P2002-275842A)

(13) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

出願番号	発明の名称	P1	特許の名称 (参考)
0230 22/07		0230 22/07	4D075
B05D 1/06		B05D 1/06	Z 4F100
7/14		7/14	J 4J038
B32B 15/06		B32B 15/06	Q 4K026
C09D 5/00		C09D 5/00	Z 4K044

審査請求 未請求 優先権の主張 あり (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特開2001-74915 (P2001-74915)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 000001409  
株式会社  
東京都東区市神崎町3番1号  
(72) 発明者 山本 実人  
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 同  
株式会社内  
(73) 特許者 山本 実人  
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 同  
株式会社内  
(74) 代理人 阿久井 清  
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 同  
株式会社内

最終頁に続く

(34) 発明の名称 耐食性に優れた塗膜形成

(57) (要約)

【課題】 クロム酸処理、リン酸処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した鋼材に優れた塗膜形成を促進すること。

【解決手段】 下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低級化合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低級化合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と塩化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属化合物水酸化物及び金属化合物水酸化物から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該皮膜処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた塗膜形成。

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

2

(2)

特開2002-275642

## [特許請求の範囲]

【請求項1】 下記金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低結合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低結合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属珪化水素酸及び金属珪化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該下地処理剤皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた塗装板。

【請求項2】 水性液(A)が、酸化チタンゾルの存在下で、加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低結合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(A-1)であることを特徴とする請求項1に記載の塗装板。

【請求項3】 水性液(A)が、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の塗装板。

【請求項4】 加水分解性チタン化合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装板。

【請求項5】 加水分解性チタン化合物低結合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーの低結合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装板。

【請求項6】 加水分解性チタン化合物が、一般式A1(OR)<sub>4</sub>、(式中、Rは同一もしくは異なる炭素数1～5のアルキル基を示す)であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の塗装板。

【請求項7】 上記低結合物が、結合度2～30であることを特徴とする請求項1、2又は5に記載の塗装板。

【請求項8】 チタン化合物と過酸化水素水との配合割合が、チタン化合物10重量部に対して過酸化水素が0.1～100重量部であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装板。

【請求項9】 化合物(B)が、リン酸、メタリン酸、錯合リン酸、錯合メタリン酸、リン酸塩、メタリン酸塩、錯合リン酸塩、錯合メタリン酸塩、ジアルコニウム珪化水素、チタン珪化水素、珪化水素酸、ジアルコニウム珪化水素、チタン珪化水素、珪化水素酸から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗装板。

【請求項10】 化合物(B)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して1～400重量部であることを特徴とする請求項1又は9に記載の塗装板。

【請求項11】 水性有機高分子化合物(C)が、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアルキレングリコール系樹脂、オレフィンカルボン酸系樹脂の少なくとも1種の樹脂から選ばれる水性有機高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗装板。

【請求項12】 水性有機高分子化合物(C)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して10～2,000重量部であることを特徴とする請求項1又は11に記載の塗装板。

【請求項13】 下地処理剤が、PH1～7の水性液であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項に記載の塗装板。

【請求項14】 下記金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低結合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低結合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属珪化水素酸及び金属珪化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤を乾燥膜厚が0.001～10μmとなるように塗布、乾燥させた後、該下地処理剤皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成させる耐食性に優れた塗装板の製造方法。

[発明の詳細な説明]

【0001】

【発明の属する技術分野】 クロム酸処理、リン酸処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した、耐食性に優れた塗装板に関する。

【0002】

【従来の技術及びその問題】 従来、冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板、アルミニウム鋼板等の金属材料への表面処理として、クロム酸処理及びリン酸処理が一般に行われているが、クロムの毒性が問題になっている。クロム酸処理は、処理工程でのクロム酸濃縮ヒュームの発生、排水処理設備に多大の費用を要すること、さらには化成処理液からのクロム酸の抽出による問題などがある。また6価クロム化合物は、IARC(International Agency for Research Cancer Review)を初めとして多くの公的機関が人体に対する発癌性物質に指定しており極めて有害な物質である。

【0003】 またリン酸処理処理では、リン酸処理処理後、通常、クロム酸によるリン酸処理を行うためクロム処理の問題があるとともに、リン酸処理処理中の反応促進剤、金属イオンなどの排水処理、被処理金属からの金属イオンの抽出によるスラッジ処理の問題がある。

【0004】 クロム酸処理やリン酸処理以外の処理方法としては、(1)重硫酸アルミニウムを含有する

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

3

(3)

特開2002-276642

5

4

水溶液で処理した後、150～550℃の温度で加熱する表面処理方法（特公開33-2857号公報参照）、(2) タンニン酸を含む水溶液で処理する方法（特開昭51-7123号公報参照）などが提案され、また、(3) 亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族カルボン酸、界面活性剤等による処理方法もしくはこれらを組合せた処理方法が行われている。

【0005】しかしながら、(1)の方法は、この上に塗料を塗布する場合、塗料の密着性が十分でなく、また、(2)の方法は、耐食性が劣り、(3)の方法は、いずれも高濃度の雰囲気による腐食された場合の耐食性が劣るといえる問題がある。

【0006】また、膜厚数μm以下の薄膜の被膜を有する亜鉛系鋼板として、特開昭58-22474号公報、特開昭60-50170号公報、特開昭60-50180号公報などには、亜鉛系めっき鋼板を基材とし、これにクロメート被膜を形成し、さらにこの上に最上層として有機溶合シリケート被膜を形成した防錆鋼板が知られており、このものは、加工性及び耐食性に優れた被膜を有する。しかしながら、この防錆鋼板はクロメート被膜を有するため、前記したと同様にクロメートイオンによる安全衛生上の問題があった。また、この防錆鋼板からクロメート被膜を除いた鋼板では、いまだ耐食性が十分ではない。

【0007】また、リン酸塩処理は皮膜形成に限りしなかったリン酸化合物がスラッジとして沈殿し、このスラッジを産業廃棄物として処理する必要があり、環境対策および廃棄物処理コスト等の問題がある。

【0008】本発明の目的は、クロム酸処理、リン酸塩処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した、耐食性に優れた塗装鋼板を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、金属防錆剤として、特定のチタンを含む水性液、リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び水性有機高分子化合物を配合してなる下地処理剤を用いてなる塗装鋼板が上記目的を達成するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】かくして本発明によれば、下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と速酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含むことを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該下地処理剤の上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されたものである耐食性に優れた塗

装鋼板が提供される。

【0011】

【発明の発明の形態】本発明の塗装鋼板は、下地金属材料の表面に、クロム酸処理又はリン酸塩処理の代わりに、特定のチタン化合物による下地処理皮膜を形成するとともに特徴があり、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成することで耐食性に優れた塗装鋼板を得ることができる。

【0012】まず、上記下地処理剤について説明する。

【0013】下地処理剤

本発明に用いられる下地処理剤は、チタンを含む水性液(A)、リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)及び水性有機高分子化合物(C)を含むものである。

【0014】チタンを含む水性液(A)

下地処理剤で使用されるチタンを含む水性液(A)は、加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と速酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液である。該水性液としては、上記したものであれば特に制限なしに従来から公知のものを適宜選択して使用することができる。

【0015】上記した加水分解性チタン化合物は、チタンに直接結合する加水分解性基を有するチタン化合物であって、水、水蒸気などの水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものである。また、加水分解性チタン化合物において、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸基であってもどちらでも構わない。

【0016】加水分解性基としては、上記した様に水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものであれば特に制限されないが、例えば、低級アルコキシシル基やチタンと塩を形成する基（例えば、ハロゲン原子（塩素等）、水素原子、硫酸イオン等）が挙げられる。

【0017】加水分解性基として低級アルコキシシル基を含む加水分解性チタン化合物としては、特に一般式T1(OR)<sub>n</sub>（式中、Rは同一もしくは異なる炭素数1～5のアルキル基を示す）のテトラアルコキシチタンが好ましい。炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0018】また、加水分解性基としてチタンと塩を形成する基を有する加水分解性チタン化合物としては、塩化チタン、硫酸チタン等が代表的なものとして挙げられる。

【0019】加水分解性チタン化合物低縮合物は、上記した加水分解性チタン化合物同士の低縮合物である。該低縮合物は、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸基

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

4

(4)

特開2002-275642

5

であってもどちらでも構わない。

【0020】また、塩化チタンや硫酸チタン等の水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液との反応により得られるオルトチタン酸（水酸化チタンゲル）も低融合物として使用できる。

【0021】上記した加水分解性チタン化合物低融合物又は水酸化チタン低融合物における割合は、2〜30の化合物が使用可能で、特に割合2〜10の範囲内のものを使用することが好ましい水性液（A）として、上記したチタン化合物と過酸化水素水とを反応させることにより得られるチタンを含む水性液であれば、従来から公知のものの特長を損なわずに使用することができる。具体的には下記のものを用いることができる。

【0022】①含水酸化チタンのゲルあるいはゾルに過酸化水素水を添加して得られるチタニルイオン過酸化水素錯体あるいはチタン酸（ペルオキシチタン水酸物）水溶液（特開昭63-35418号及び特開平11-22420号公報参照）。

【0023】②塩化チタンや硫酸チタン水溶液と塩素性溶液から製造した水酸化チタンゲルに過酸化水素水を用い、合成することによって得られるチタニア膜形成性体（特開平9-71418号及び特開平10-87518号公報参照）。

【0024】また、上記したチタニア膜形成性体において、チタンと塩を形成する基を有する塩化チタンや硫酸チタン水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液とを反応させることによりオルトチタン酸と呼ばれる水酸化チタンゲルを生成させる。次いで水を用いたデカンテーションによって水酸化チタンゲルを分離し、よく水洗し、さらに過酸化水素水を加え、余分な過酸化水素を分解除去することにより、黄色透明粘性液体を得ることができる。

【0025】上記、処理したオルトチタン酸はOH基の重合や水素結合によって高分子化したゲル状態にあり、このままではチタンを含む水性液としては使用できない。このゲルに過酸化水素水を添加するとOHの一部が過酸化状態になりペルオキシチタン酸イオンとして消滅、あるいは、高分子鎖が低分子に分解された一種のゾル状態になり、余分な過酸化水素は水と酸素になって分解し、無機膜形成用のチタンを含む水性液として使用できるようになる。

【0026】このゾルはチタン原子以外に酸素原子と水素原子しか含まないので、乾燥や焼成によって酸化チタンに酸化する場合、水と酸素しか発生しないため、ゾルゲル法や溶融法等の熱分解に必要な酸素成分やハロゲン成分の除去が必要でなく、従来より低減でも比較的密度の高い結晶性の酸化チタン膜を形成することができる。

【0027】③塩化チタンや硫酸チタンの水溶液にチタン化合物溶液に過酸化水素を加えてペルオキシチタン水酸物を形成させ、これに塩素性物質を添加して得られた溶液を放置もしくは加熱することによってペルオキシチタ

6

ン水和物重合体の沈降物を形成させた後、少なくともチタン含有原料溶液中に由来する水以外の溶媒成分を除去し、さらに過酸化水素を作用させて得られるチタン酸化物形成用溶液（特開2000-247638号及び特開2000-247639号公報参照）。

【0028】本発明で使用する水性液（A）は、上記公知の方法で得られるチタンを含む水性液を用いることができるが、さらに、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造する方法により得られるチタンを含む水性液を用いることができる。該チタン化合物としては、前記一般式T1（OR）<sub>n</sub>（式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1〜5のアルキル基を示す）で表される加水分解して水溶液中になる基を含有する加水分解性チタン化合物やその加水分解性チタン化合物低融合物を使用することが好ましい。

【0029】加水分解性チタン化合物及び/又はその低融合物（以下、これらのものを単に「加水分解性チタン化合物」と略す）と過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物が10重量部に対して過酸化水素が0.1〜100重量部、特に1〜20重量部の範囲が好ましい。過酸化水素濃度が0.1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく白濁沈殿してしまう。一方、100重量部を超えると本反応の過酸化水素が過剰に消費し、貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0030】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3〜30重量%の範囲内であることが好ましい。また、塗布作業性に関係する生成物の固形分の点で好ましい。

【0031】また、加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1〜70℃の範囲内で10分〜20時間反応させることにより製造できる。

【0032】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）は、加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させることにより、加水分解性チタン化合物が水で加水分解されて水溶液中チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水溶液中チタン化合物に配位するものと推察され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時に起こることにより得られたものであり、空速域で安定性が極めて高く長期間の保存に耐えるキレート液を生成する。従来の製法で用いられる水酸化チタンゲルはT1-O-T1結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に異なり本質的に異なる。

【0033】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレープ処理を行うと結晶化した酸化チタンの微粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造さ

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

6

(5)

特開2002-275642

7

れた酸化チタン分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10nm以下、好ましくは1nm〜6nmの範囲である。また、該分散液の外観は半透明状のものである。該粒子径が10nmより大きくなると濁度が低下(1μm以上でフレを全ひる)するので好ましくない。この分散液も同様地使用することができる。

【0034】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、製膜材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

【0035】加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0036】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、上記した温度により水酸基を若干含む非晶質(アモルファス)の酸化チタン膜を形成する。

【0037】また、80℃以上の加熱処理をした酸化チタン分散液は塗布するだけで結晶性の酸化チタン膜が形成できるため、加熱処理をできない材料のコーティング材として有用である。

【0038】本発明において、水性液(A)として、さらに、酸化チタンゾルの存在下で、上記と同様の加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低級化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(以下、「水性液(A-1)」と略す)を使用することができる。加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低級化合物(加水分解性チタン化合物a)としては、上記した一般式7(OR)

4 (式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1〜5のアルキル基を示す)で表される加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーやその加水分解性チタン化合物低級化合物を使用することが好ましい。

【0039】上記した酸化チタンゾルは、無定型チタニア、アナターズ型チタニア微粒子が水(必要に応じて、例えば、アルコール系、アルコールエーテル系等の水性有機溶剤を含有しても構わない)に分散したゾルである。

【0040】上記した酸化チタンゾルとしては従来から公知のものを使用することができる。酸化チタンゾルとしては、例えば、(1)硫酸チタンや硫酸チタニルなどの含チタン溶液を加水分解して得られるもの、(2)チタンアルコキシド等の有機チタン化合物を加水分解して得られるもの、(3)酸化チタン等のハロゲン化チタン塩を加水分解又は中和して得られるもの等の酸化チタン前駆体を水に分散した無定型チタニアゾルや酸化チタン前駆体を焼成してアナターズ型チタン微粒子としこのを水に分散したものを使用することができる。無定型チタニアの焼成は少なくともアナターズの結晶化温度以上の温度、例えば、400℃〜500℃以上の温度で焼成すれば、無定型チタニアをアナターズ型チ

タニアに変換させることができる。酸化チタンの水性ゾルとして、例えば、TKS-201(テイカ(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形、平均粒子径6nm)、TA-15(日産化学(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)、STS-11(石原産業(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)等が挙げられる。

【0041】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させるために使用する際の上記酸化チタンゾルとチタン過酸化水素反応物との重量比率は1/99〜99/1、好ましくは約10/90〜90/10範囲である。重量比率が1/99未満になると安定性、光反射性等酸化チタンゾルを添加した効果が見られず、99/1を超えると濁度が劣るので好ましくない。

【0042】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物a10重量部に対して過酸化水素液で0.1〜100重量部、特に1〜20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素液で0.1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく白濁が顕著してしまう。一方、100重量部を超えると反応の過熱化水素が暴走し易く貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0043】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3〜30重量%の範囲内であることが取り扱いやすさ、塗膜作業性に関係する生成物の固形分の点で好ましい。

【0044】また、水性液(A-1)は、酸化チタンゾルの存在下で加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1〜70℃の範囲内で10分〜20時間反応させることにより製造できる。

【0045】水性液(A-1)は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応させることにより、加水分解性チタン化合物aが水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に配位するものと推察され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時近づくことにより得られたものであり、製造時に安定性が極めて高く厚膜の保持に耐えるキレート膜を生成する。従来の製造で用いられる水酸化チタンゲルはT1〜O-T1結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に劇的な異なる。また、酸化チタンゾルを使用することにより、合成時に一部結合反応が起きて増粘するのを防ぐようになる。その理由は結合反応物が酸化チタンゾルの表面に吸着され、溶媒状態での高分子化を防ぐためと考えられる。

【0046】また、チタンを含む水性液(A-1)を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレーブ処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造された酸化チタン

(6)

特開2002-275542

9

10

分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10nm以下、好ましくは1nm~5nmの範囲である。また、該分散液の外相は半透明状のものである。該粒子径が10nmより大きくなると透明性が低下(1μm以上でフレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様に応用することができる。

【0047】チタンを含む水性液(A-1)は、基材材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

【0048】加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0049】チタンを含む水性液(A-1)は、上記した温度により水酸基を若干含むアパタース型の酸化チタン膜を形成する。

【0050】本発明の水性液(A)としては、中でも加水分解性チタン化合物aを使用した上記水性液や水性液(A-1)が好ましい。耐食性などに優れた性能を有するのでこのものを使用することが好ましい。

【0051】上記チタンを含む水性液(A)には、他の原料やゾルを必要に応じて添加分散する事も出来る。前記添加剤としては、市販されている酸化チタンゾル、酸化チタン粉末等、マイカ、タルク、シリカ、バリタ、クレー等が一例として挙げることが出来る。

#### 【0052】化合物(B)

下記処理剤の(B)成分である化合物は、リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

【0053】上記リン酸系化合物としては、例えば、亜リン酸、亜リン酸、三リン酸、次亜リン酸、次リン酸、トリメタリン酸、二リン酸、二リン酸、ピロリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、メタリン酸、リン酸(オルトリン酸)、及びリン酸誘導体のモノリン酸塩及びこれらの塩類、トリポリリン酸、ゲトラリン酸、ヘキサリン酸、及び結合リン酸誘導体等の結合リン酸及びこれらの塩類等が挙げられる。これらの化合物は1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。また、上記した塩を形成するアルカリ化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の有機又は無機アルカリ化合物が挙げられる。さらに、リン酸系化合物として水に溶解性のあるものを使用することが好ましい。

【0054】リン酸系化合物としては、特に、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラリン酸ナトリウム、メタリン酸、メタリン酸アンモニウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどが、塗布剤の耐食性又は塗膜の防錆性に優れた効果を発揮することから、このものを使用することが好ましい。

【0055】本発明において、上記したチタンを含む水

性液(A)とリン酸系化合物との配合物は、該リン酸系化合物に結合する酸性リン酸基イオンがチタンイオンに配位することにより両者間で錯体構造を形成していると考えられる。

【0056】また、この様な反応は両者の成分を単に混合することにより容易に反応を行うことができ、例えば、常温(20℃)で約5分間~約1時間放置することにより、また両者を強制的に加熱する場合には、例えば、約30~約70℃で約1分間~約30分間加熱することが出来る。

【0057】上記、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩としては、例えば、ジルコニウム酸化水素酸、チタン酸化水素酸、錫酸化水素酸、ジルコニウム酸化塩、チタン酸化塩、錫酸化塩などを挙げることが出来る。金属酸化水素酸の塩を形成するものとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等が挙げられるが、中でもカリウム、ナトリウムが好ましく、具体例として、ジルコニウム酸化カリウム、チタン酸化カリウム、錫酸化ナトリウム、錫酸化カリウムなどが挙げられる。

【0058】リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩は1種で又は2種以上混合して用いることができる。化合物(B)の配合割合は、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して、1~400重量部、特に10~200重量部の範囲内が好ましい。

#### 【0059】水性有機高分子化合物(C)

下記処理剤は、上記した成分以外に水性有機高分子化合物(C)が配合される。水性有機高分子化合物(C)はPH7以下で水に溶解もしくは分散した有機成分が凝集して沈降したり、また増粘やゲル化の異常を生じる恐れのない有機高分子化合物(C)自体の水性液の塗布に優れたものであれば従来から公知のものを使用することが出来る。

【0060】水性有機高分子化合物(C)は、水溶性、水分散性またはエマルジョン性の形態を有するものを使用することができる。有機高分子化合物を水に水溶性、分散性、エマルジョン化させる方法としては、従来から公知の方法を使用して行うことができる。具体的には、有機高分子化合物として、単独で水溶性や水分散性である官能基(例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ(イミノ)基、スルフィド基、ホスフィン基などの少なくとも1種)を含有するもの及び必要に応じてそれらの官能基の一部又は全部を、酸性樹脂(カルボキシル基含有樹脂等)であればエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン化合物;アンモニア水;水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物で中和したもの、また塩基性樹脂(アミノ基含有樹脂等)であれば、酢酸、乳酸等の酸;リン酸等の酸で中和したものなどを使用することが出来る。

【0061】かかる水性有機高分子化合物(C)として

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

7

(7)

特許2002-275542

11

は、例えば、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン-カルボン酸系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリオキシアルキレン系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。

【0062】上記エポキシ系樹脂としては、エポキシ樹脂にアミンを付加してなるカチオン系エポキシ樹脂；アクリル系、ウレタン系等の反応性エポキシ樹脂などが好適に使用できる。カチオン系エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ化合物と、1級モノもしくはポリアミン、2級モノもしくはポリアミン、1, 2級重合ポリアミンなどの付加物（例えば米国特許第3984299号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノまたはポリアミンとの付加物（例えば米国特許第4017438号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシル化合物とのエーテル化反応生成物（例えば特許第59-43013号公報参照）などがあげられる。

【0063】上記エポキシ化合物は、数平均分子量が400~4,000、特に800~2,000の範囲内にあり、かつエポキシ当量が190~2,000、特に400~1,000の範囲内にあるものが適している。そのようなエポキシ化合物は、例えば、ポリフェノール化合物とエピクロヒドリンとの反応によって得ることができる。ポリフェノール化合物としては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2, 2'-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1'-エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1'-イソプロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2, 2'-プロパン、ビス（2-ヒドロキシナフチル）メタン、1, 5-ジヒドロキシナフテン、ビス（2, 4-ジヒドロキシフェニル）メタン、テトラ（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1, 2, 2'-エタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどがあげられる。

【0064】上記フェノール系樹脂としては、フェノール成分とホルムアルデヒドとを反応生成物の存在下で加熱して付加、縮合させて得られる高分子化合物を水酸化したものを好適に使用することができる。出発原料である上記フェノール成分としては、2官能性フェノール化合物、3官能性フェノール化合物、4官能性以上のフェノール化合物などを使用することができ、例えば、2官能性フェノール化合物として、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-エチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノールなど、3官能性フェノール化合物として、フェノール、*m*-クレゾール、*m*-エチルフェノール、3, 5-

12

キシレノール、*o*-メトキシフェノールなど、4官能性フェノール化合物として、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどを挙げることができる。これらのフェノール化合物は1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0065】上記アクリル系樹脂としては、例えば、カルボキシ基、アミノ基、水酸基などの親水性の基を持ったモノマーの単独重合体又は共重合体、親水性の基を持ったモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体などが挙げられる。これらは、乳化重合、懸濁重合又は溶液重合し、必要に応じて、中和、水性化した樹脂または成膜剤を添加して得られる樹脂である。

【0066】上記カルボキシ基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸などを挙げることができる。

【0067】含窒素モノマーとしては、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの含窒素アルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-tert-ブチルメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等の重合性アミド類；2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピリドン、4-ビニルピリジンなどの芳香族含窒素モノマー、アリルアミンなどが挙げられる。

【0068】水酸基含有モノマーとして、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2, 3-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート及びポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物に $\epsilon$ -カプロラクトンを環状重合した化合物などが挙げられる。

【0069】その他のモノマーとして、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*o*-オクチル（メタ）アクリレート、2-オクチル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリ



[特許]2003-408692

[受付日]平成19.05.16

8

(8)

特開2002-275642

13

レート等の総量1〜24のアルキル(メタ)アクリレート:スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの化合物は、1種で、又は2種以上を組合せて使用することができる。本発明において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味する。

【0070】上記ウレタン系樹脂としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとジイソシアネートからなるポリウレタンを必要に応じてジオール、ジアミン等のような2個以上の活性水素を持つ低分子量化合物である鎖伸長剤の存在下で鎖伸長し、水中に安定に分散もしくは溶解させたものを好適に使用でき、公知のものを広く使用できる(例えば特公開42-24192号、特公開42-24194号、特公開42-5118号、特公開49-986号、特公開49-33104号、特公開50-15027号、特公開53-29175号公報参照)。ポリウレタン樹脂を水中に安定に分散もしくは溶解させる方法としては、例えば下記の方法が採用できる。

【0071】(1)ポリウレタンポリマーの側鎖又は末端に塩基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し、自己乳化により水中に分散又は溶解する方法。

【0072】(2)反応の余剰したポリウレタンポリマー又は末端イソシアネート基をオキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、重亜硫酸ソーダ等のブロック剤でブロックしたポリウレタンポリマーを乳化剤と機械的剪断力を用いて強制的に水中に分散する方法。さらに末端イソシアネート基を持つウレタンポリマーを水/乳化剤/鎖伸長剤と混合し機械的剪断力を用いて分散化と高分子量化を同時に行う方法。

【0073】(3)ポリウレタン主原料のポリオールとしてポリエチレングリコールのごとき水溶性ポリオールを使用し、水に可溶なポリウレタンとして水中に分散又は溶解する方法。

【0074】上記ポリウレタン系樹脂には、前述の分散又は溶解方法については単一方法に限定されるものでなく、各々の方法によって得られた混合物も使用できる。

【0075】上記ポリウレタン系樹脂の合成に使用できるジイソシアネートとしては、芳香族、脂肪族及び脂肪族のジイソシアネートが挙げられ、具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1,3-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、1,4-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、4,4'-ジイソシアナトシクロヘキサノン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-

14

トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのうち2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

【0076】上記ポリウレタン系樹脂の市販品としては、ノイドランHW-380、同HW-340、同HW-350(いずれも大日本インキ化学工業(株)製)、スーパーフレックス100、同180、同3438D(いずれも第一工業製薬(株)製)などを挙げることができ。

【0077】上記ポリビニルアルコール樹脂としては、ケン化度87%以上のポリビニルアルコールであることが好ましく、なかでもケン化度88%以上、いわゆる完全ケン化ポリビニルアルコールであることが特に好ましく、また数平均分子量が3,000〜100,000の範囲内にあることが好適である。

【0078】上記ポリオキシアルキレン樹脂を有する樹脂としては、ポリオキシエチレン樹脂又はポリオキシプロピレン樹脂を有するものが好適に使用でき、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、上記ポリオキシエチレン樹脂と上記ポリオキシプロピレン樹脂とがブロック状に結合したブロック化ポリオキシアルキレングリコールなどを挙げることができる。

【0079】上記オレフィン-カルボン酸系樹脂としては、エチレン、プロピレン等のオレフィンと重合性不飽和カルボン酸との共重合体①、及び該共重合体の分散液に重合性不飽和化合物を加えて乳化重合しさらに粒子内凝集してなる樹脂②の2種から選ばれる少なくとも1種の水分散性又は水溶性樹脂を使用できる。

【0080】上記共重合体①は、オレフィンと(メタ)アクリル酸やマレイン酸等の不飽和カルボン酸との1種又は2種以上の共重合体である。該共重合体①においては、不飽和カルボン酸の含有量が3〜80重量%、好ましくは5〜40重量%の範囲内であることが適当であり、共重合体中の酸基を塩基性物質で中和することにより水に分散できる。

【0081】上記樹脂②は、共重合体①の水分散液に、重合性不飽和化合物を加えて乳化重合し、さらに粒子内凝集してなる樹脂樹脂である。該重合性不飽和化合物としては、例えば前記水分散性又は水溶性のアクリル系樹脂の説明で列挙したビニルモノマー類が挙げられ、1種又は2種以上を適宜選択して使用できる。

【0082】水性有機高分子化合物(C)の配合割合は、サタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に對して10〜2,000重量部、特に100〜1,000



(9)

特開2002-275642

15

0.5重量部の範囲内で、防食性などの点から好ましい。

【0083】下地処理剤は、中性もしくは酸性領域で安定な液体となるので、特にPH1~7、特に1~5の範囲が好ましい。

【0084】下地処理剤には、必要に応じて、例えば、上記した成分以外に、増粘剤、界面活性剤、防腐剤、防錆剤（タンニン酸、フィチン酸、ベンゾトリアゾールなど）、着色原料、充填剤、防錆剤などの原料類などを含有することができる。

【0085】また、下地処理剤には、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等の親水性溶剤で希釈して使用することができる。

【0086】次に、本発明の塗膜形成剤について詳細に説明する。

【0087】塗膜形成剤

本発明の塗膜形成剤に用いられる下地金属材料としては、特に制限されるものではなく、例えば、冷間成形、熱間成形めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、熱-亜鉛合金めっき鋼板、ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板（例えば、「ガルバリウム」、「ガルパツ」）という商品名で販売されている合金めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、アルミニウム板などを挙げることができる。また、下地金属材料としては通常処理されているが、クロム酸処理、リン酸亜鉛処理、複合酸処理などの化成処理を施したものに使用しても特に問題はない。

【0088】上記下地金属材料の表面に前記下地処理剤を塗布、乾燥させて表面処理膜が形成される。

【0089】下地処理剤は、下地金属材料（組み立てられたものであっても構わない）上に、それ自体既知の塗布方法、例えば、浸漬塗布、シャワー塗布、スプレー塗布、ロール塗布、電着塗布などによって塗布することができる。下地処理剤の乾燥条件は、通常、素材到達最高温度が約60~250℃となる条件で約2秒から約30分間乾燥させることが好適である。

【0090】また、下地処理剤の乾燥被覆厚としては通常、0.001~10μm、特に0.1~3μmの範囲が好ましい。0.001μm未満になると、防食性、耐水性などの性能が劣り、一方10μmを超えると、表面処理膜が剥れたり加工性が低下したりするので好ましくない。

【0091】上記表面処理膜上に下塗り塗膜を介して、又は介さずに上塗り塗膜が被覆される。下塗り塗料、上塗り塗料の種類による制限は特になく、目的に応じて適宜選定すればよい。例えば、塗料組成物は、その形態から溶剤型塗料、水性型塗料、粉体型塗料などに、その硬化方式から焼付け硬化型塗料、光硬化型塗料、常乾燥型塗料などに、また、塗料組成物を塗布、乾燥して得

16

られる塗膜の外観から、着色塗料、メタリック塗料、クリアー塗料などに分類できるがいずれも使用することができる。

【0092】上塗り塗膜は、1コート1ペーク型であってもよいが、3コート1ペーク、2コート2ペーク、3コート1ペーク等既知の方法が採用でき、下塗り塗膜の上に中塗り塗膜を介して上塗り塗膜を形成してもよい。

【0093】さらに、通常の美観を目的とした上塗り塗料以外に、耐汚性、耐指紋性など機能性を有する有機被覆剤を上塗りとして塗布することもできる。

【0094】塗膜形成剤の用途は、農薬用、家庭用、自動車用、包用など従来塗膜形成剤に使用している用途には、特に制限なく使用でき、下塗り塗料、上塗り塗料の用途はその用途、被塗物の形状などによって適宜選定すればよい。例えば、成形されたものに塗布する場合には、スプレー、ハケ、電着等が適しており、また、プレコート塗膜形成剤等板状のものに塗布する場合には、ロール塗布、カーテンフロー塗布などが好適に用いられる。

【0095】

【発明の効果】本発明は、上記した構成を有することから以下の効果を奏じると考えられる。

【0096】本発明において、上記した構成を有する下地処理剤を、例えば鋼板等の金属材料に塗布、加熱して下地処理膜を形成することにより、下地処理剤を構成する(B)成分であるリン酸系化合物、金属錯化水素酸、金属錯化水素酸などは金属のエッチング剤として作用し、一方、チタンを含む水性液(A)と水性有機高分子化合物(C)とにより、素材との密着性に優れ、酸腐蝕性、水蒸気透過性の小さい皮膜が形成されるものと推測され、極めて高い防食性および耐久性を持つ塗膜が得られる。

【0097】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【0098】チタン系水性液の調製

製造例1

四酸化チタン60%濃液5ccを蒸留水で500ccとした希液にアンモニア水(1:9)を滴下し、水酸化チタンを沈殿させた。蒸留水で洗浄後、四酸化チタン30%濃液を10cc加えかき混ぜ、チタンを含む黄色半透明の粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A)を得た。

【0099】製造例2

チトラ100-プロポキシチタン10部と100-プロパノール10部の混合物を80%過酸化水素水10部と酢酸イオン水100部の混合物中に20℃で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後25℃で2時間加熱し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A)

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

10

17

2)を得た。

## 【0100】製造例3

チタン系水性液 (A2) の製造例のテトラiso-プロポキシチタンの代わりにテトラn-ブトキシチタンを用いて同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液 (A3) を得た。

## 【0101】製造例4

チタン系水性液 (A2) の製造例のテトラiso-プロポキシチタンの代わりにテトラiso-プロポキシチタンのS量体を使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液 (A4) を得た。

## 【0102】製造例5

チタン系水性液 (A2) の製造例において蒸餾化水素水を3倍量用い50℃で1時間かけて滴下しさらに60℃で3時間加熱し固形分8%のチタン系水性液 (A5) を得た。

## 【0103】製造例6

チタン系水性液 (A3) を85℃で6時間加熱処理し、白黄色の半透明な固形分8%のチタン系水性液 (A6) を得た。

## 【0104】製造例7

テトラiso-プロポキシチタン10部とiso-プロパノール10部の混合液を、TKS-203 (テイカ(株)製、酸化チタンゾル) を5部 (固形分)、30%蒸餾化水素水10部、脱イオン水100部の混合物中に10℃で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後10℃で24時間加熱し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液 (A7) を得た。

## 【0105】アクリル樹脂の製造

## 製造例8

温度計、攪拌機、冷却器、滴下ロータを備えた1Lの四ツ口フラスコに、イソプロピルアルコール180部を入れ、真空脱泡の後、フラスコ内の温度を85℃に調整し、エチルアクリレート140部、メチルメタクリレート88部、スチレン15部、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート38部及びアクリル酸24部よりなる單量体混合物

(10)

特開2002-275642

18

を、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルワレロニトリル) 6部よりなる触媒とともに約2時間を要して滴下する。滴下終了後同温度で、さらに5時間反応を続ける。重合率がほぼ100%、固形分約83%、粘度約87の無色透明な樹脂溶液が得られる。この樹脂溶液500部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合し、加水後十分に攪拌することによって固形分80%のアクリル樹脂水分散液 (C1) を得た。

## 【0106】アミン変性エポキシ樹脂の製造

## 製造例9

攪拌装置、温度計、冷却器、温度計、液体滴下装置を備えた反応装置に、エポコート1008レジン (シェル化学社製エポキシ樹脂：分子量3,750) 1,880g (0.5モル) とメチルイソブチルケトン/キシレン=1/1 (重量比) の混合溶媒1,000gを加えた後、攪拌加熱し、均一に溶解した。その後70℃まで冷却し、液体滴下装置に分取したジ(n-プロパノール)アミン70gを30分間を要して滴下した。この間、反応温度を70℃に保持した。滴下終了後120℃で2時間保持し、反応を完結させることにより、固形分68%のアミン変性エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂1,000gに対して88%の樹脂25部を混合し、加水後十分に攪拌することによって、固形分30%のアミン変性エポキシ樹脂水分散液 (C2) を得た。

## 【0107】下地処理剤の製造

## 下地処理剤S1 (実施例用)

2%チタン系水性液 (A1) 50部、20%シリコンウム乳化水素酸5部、30%アクリル樹脂水分散液 (C1) 10部及び脱イオン水85部を配合して下地処理剤S1を得た。

【0108】下地処理剤S2~S11 (実施例用) 及び下地処理剤H1~H3 (比較例用) 表1に示す配合以外は上記下地処理剤S1の製造例と同様にして各下地処理剤を得た。

## 【0109】

## 【表1】

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

11

(1)

特開2002-275842

19

20

表1(下地処理剤の組成例)

下地処理剤No.		成分例										成分例									
		51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
上地処理剤例	(A)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(B)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(D)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(E)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(F)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
中地処理剤例	(G)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(H)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(I)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(J)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(K)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(L)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
下地処理剤例	(M)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(N)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(O)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(P)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(Q)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(R)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

(注1) 下地処理剤(A)～(Z)は、各成分の重量部を100とした場合、各成分の重量部は、  
(注2) 下地処理剤(A)～(Z)は、各成分の重量部を100とした場合、各成分の重量部は、

## 【0110】試験法例の作成

## 試験方法(1)

実施例1～11及び比較例1～8

板厚0.8mm、片面のめっき付着量20g/m<sup>2</sup>の電気亜鉛めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上記表1に示す下地処理剤を乾燥膜厚が0.3μmとなるように塗布し、15秒間でPMT（鋼板の最高到達温度）が100℃となる条件で焼き付けて各試験板を作成した。ついで得られた各処理板上に、コスマー2050（関西ペイント（株）製、商品名、アクリル/シリカ複合樹脂塗料）を乾燥膜厚が3μmとなるよう塗布し、20秒間でPMT120℃になる条件で焼き付けて各試験板を作成した。

【0111】得られた各試験板に耐食性及び上層塗膜の密着性の試験を行った。その試験結果を後記表2に示す。試験は下記の試験方法に従って行った。

【0112】耐食性：試験板の端面部及び底面部をシールした試験板に、JIS Z2971に規定する塩水噴霧試験を240時間まで行い、120時間経過後及び240時間経過後における塗膜面の腐食を下記基準により評価した。

- a：白錆の発生が認められない、
- b：白錆の発生程度が塗膜面積の5%未満、
- c：白錆の発生程度が塗膜面積の5%以上で10%未

試、

d：白錆の発生程度が塗膜面積の10%以上で50%未満、

e：白錆の発生程度が塗膜面積の50%以上、

【0113】上層塗膜の密着性：試験板にアミラック #1000ホワイト（関西ペイント（株）製、熱硬化型アルキド樹脂塗料、白色）を乾燥膜厚が30μmとなるように塗布し、180℃で20分間焼き付けて上層塗膜板-1を得た。また別に、試験板にマジクロン #1000ホワイト（関西ペイント（株）製、熱硬化型アクリル樹脂塗料、白色）を乾燥膜厚が30μmとなるように塗布し、180℃で20分間焼き付けて上層塗膜板-2を得た。得られた上層塗膜板-1及び上層塗膜板-2について、塗膜面にナイフにて剥離に導く経路各11本の溝を等間隔状に入れて1mm角のマスキングテープを作成した。この溝部にはセロハン粘着テープを密着させて同時にテープを剥がした時の上層塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a：上層塗膜の剥離が全く認められない、
- b：上層塗膜の剥離が1～2箇所認められる、
- c：上層塗膜の剥離が3～10箇所認められる、
- d：上層塗膜の剥離が10箇所以上認められる、

【0114】

【表2】

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

12

(12)

特開2002-275642

No	試験方法(1)				上層塗膜の耐水性	
	下地処理	120時間	140時間	75℃/75%	75℃/75%	75℃/75%
実施例1	81	a	b	a	a	a
実施例2	82	a	b	a	a	a
実施例3	83	a	b	a	a	a
実施例4	84	a	b	a	a	a
実施例5	85	a	b	a	a	a
実施例6	86	a	b	a	a	a
実施例7	87	a	b	a	a	a
実施例8	88	a	b	a	a	a
実施例9	89	a	b	a	a	a
実施例10	90	a	b	a	a	a
実施例11	91	a	b	a	a	a
比較例1	92	b	c	b	b	b
比較例2	93	b	c	b	b	b
比較例3	94	b	c	b	b	b

## 【0116】試験方法(2)

実施例12~22及び比較例4~8

板厚0.4mm、片面のめっき付着量120g/m<sup>2</sup>の  
溶融亜鉛めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上層下地処  
理剤を乾燥膜厚が0.3μmとなるように塗布し、10  
秒間でPMT(鋼板の温度が30℃)が100℃となる  
条件にて乾燥膜を作成した。ついで、この処理板の上にK  
Pカラー8000プライマー(関西ペイント(株)製、  
酸性エポキシ系塗料)を乾燥膜厚が5μmとなるように  
塗布し、20秒間でPMTが210℃となる条件で塗膜  
を形成し、ついでこのプライマー塗膜の上にKPカラー1  
580ホワイト(関西ペイント(株)製、ポリエステル  
樹脂系塗料、白色)を乾燥膜厚が15μmとなるように  
塗布し、40秒間でPMTが215℃となる条件で塗付  
けて上層塗膜を有する試験塗板を作成した。これらの  
試験塗板について、上層塗膜の耐水性、耐食性及び耐湿  
性の試験を行った。その試験結果を後記表3に示す。各  
試験は下記の試験方法に従って行った。

【0116】上層塗料の耐水性：試験面にナイフにて素  
地に近ずる程度まで1本の傷を垂直目状に入れて1mm  
角のマスキングを100個作成した。その露出部分にセロハ  
ン粘着テープを密着させて同時にテープを剥がした際の  
上層塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a：上層塗膜の剥離が全く認められない。
- b：上層塗膜の剥離が1~2個認められる。
- c：上層塗膜の剥離が3~10個認められる。
- d：上層塗膜の剥離が10個以上認められる。

【0117】耐食性：70×150mmの大きさに切所  
した、上層塗膜を有する試験塗板の端面部及び裏面を  
シールした後、試験塗板の上面に4T折り曲げ部(塗膜  
面を外側にして0.4mm厚のスペーサー4枚を挟んで  
180度折り曲げ加工した部分)を設け、試験塗板の下  
部にクロスカット部を設けた試験板についてJIS Z 2  
371に規定する塩水噴霧試験を1000時間行った。

試験後の試験板における、4T折り曲げ部での白錆の発  
生程度、クロスカット部のふくれ幅、一般部(加工、カ  
ットの無い中央部)のふくれ発生程度を下記基準により評  
価した。

【一般部のふくれ発生程度】

- a：ふくれの発生が認められない。
- b：わずかにふくれの発生が認められる。
- c：かなりのふくれの発生が認められる。
- d：著しいふくれの発生が認められる。

【クロスカット部のふくれ幅】

- a：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm未満。
- b：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm以上2  
mm未満。
- c：クロスカットからの片側ふくれ幅が2mm以上5  
mm未満。
- d：クロスカットからの片側ふくれ幅が5mm以上。

【4T折り曲げ部での白錆の発生程度】

- a：白錆の発生が認められない。
- b：白錆がわずかに発生。
- c：白錆がかなり発生。
- d：白錆が著しく発生。

【0118】耐湿性：上層塗膜を有する試験塗板の端面  
部及び裏面をシールした試験塗板を、JIS K 84  
00 9.2.2に準じて耐湿試験を行った。耐湿試験  
機ボックス内の温度が40℃、相対湿度が95~100  
%の条件で試験時間は1000時間とした。試験後の試  
験塗板の塗膜のふくれ発生程度を下記基準により評価し  
た。

- a：ふくれの発生が認められない。
- b：わずかにふくれの発生が認められる。
- c：かなりのふくれの発生が認められる。
- d：著しいふくれの発生が認められる。

【0119】

【表3】

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

13

(13)

特開2002-275642

No.	下地処理	上層塗料	試験方法(1)			試験結果
			一般部	クロスカット部	白錆発生	
実施例23	9	2	○	○	○	○
実施例24	10	2	○	○	○	○
実施例25	11	2	○	○	○	○
実施例26	12	2	○	○	○	○
実施例27	13	2	○	○	○	○
実施例28	14	2	○	○	○	○
実施例29	15	2	○	○	○	○
実施例30	16	2	○	○	○	○
実施例31	17	2	○	○	○	○
実施例32	18	2	○	○	○	○
実施例33	19	2	○	○	○	○
実施例34	20	2	○	○	○	○
実施例35	21	2	○	○	○	○
実施例36	22	2	○	○	○	○
比較例1	H1	2	○	○	○	○
比較例2	H2	2	○	○	○	○
比較例3	H3	2	○	○	○	○

## 【0120】試験方法(9)

実施例23～28及び比較例7～8

板厚0.6mm、片面のめっき付着量 $20\text{ g/m}^2$ の電気亜鉛めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上記表1に示す下地処理剤を塗布し、その上に上層塗料を塗布し、15秒間でPMT（鋼板の最高到達温度）が $100^\circ\text{C}$ となる条件下で焼き付けた後、マジクロン#1000ホワイト（関西ペイント（株）製）、無酸化型アクリル樹脂塗料、白色）を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように塗布し、 $150^\circ\text{C}$ で20分焼成を付けて各試験板を作成した。

【0121】得られた各試験板について、耐食性及び塗膜の密着性の試験を行った。その試験結果を後記表4に示す。試験は下記の試験方法に準じて行った。

【0122】塗膜の密着性：塗膜面にナイフにて雑地に塗る状態を11本の線を垂直目状に入れて1mm角のマス目を100個作成した。このマス目にセロハン粘着テープを密着させて同時にテープを剥がした際の上層塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a：上層塗膜の剥離が全く認められない、
- b：上層塗膜の剥離が1～2箇所認められる、
- c：上層塗膜の剥離が3～10箇所認められる、
- d：上層塗膜の剥離が10箇所以上認められる。

【0123】耐食性：試験板の密着部及び裏面部をシールした試験板に、JIS Z 2371に規定する塩水噴霧試験を240時間まで行い、一般塗膜部の腐食状態、クロスカット部のフクレの程度を下記基準により評価するとともに、クロスカット部をテープで剥がした際の塗膜剥離率（mm）を記録した。

【一般部の白錆発生程度】

- a：白錆の発生が認められない、
- b：白錆の発生程度が塗膜面積の5%未満、
- c：白錆の発生程度が塗膜面積の6%以上で10%未満、
- d：白錆の発生程度が塗膜面積の10%以上で50%未満、
- e：白錆の発生程度が塗膜面積の50%以上。

【クロスカット部のふくれ幅】

- a：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm未満、
- b：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm以上で2mm未満、
- c：クロスカットからの片側ふくれ幅が2mm以上で5mm未満、
- d：クロスカットからの片側ふくれ幅が5mm以上。

【0124】

【表4】

(14)

特開2002-275642

張4

		下地処理		壁紙の貼付け		床仕上げ		天井仕上げ	
		No.	材料	工法	材料	工法	材料	工法	材料
1	23	61	①	①	①	①	①	①	25mm
2	24	62	①	①	①	①	①	①	20
3	25	63	①	①	①	①	①	①	15
4	26	64	①	①	①	①	①	①	15
5	27	65	①	①	①	①	①	①	25
6	28	66	①	①	①	①	①	①	15
7	29	67	①	①	①	①	①	①	15
8	30	68	①	①	①	①	①	①	20
9	31	69	①	①	①	①	①	①	30
10	32	70	①	①	①	①	①	①	25
11	33	71	①	①	①	①	①	①	15
12	34	72	①	①	①	①	①	①	30
13	35	73	①	①	①	①	①	①	15
14	36	74	①	①	①	①	①	①	30

**[0125] 製造方法 (4)**

表4-4-4及び比較例10~12

厚さ0.27mmの#5182アルミニウム板に脱脂洗浄後、その上に上記表1に示す下地塗料を乾燥膜厚が0.3 $\mu$ mとなるように塗布し、15秒間でPMT100でとなる条件で塗付した後、エポコート1009(ジャパンプエポキシレジン4型)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ含量3.500、数平均分子量3.750)80部、ヒタノール4020(日立化成工業株式会社、フェノール樹脂)20部、リン酸0.4部よりなるクリアー塗料を乾燥膜厚が120mg/cm<sup>2</sup>となるようにロールコーターで塗布し、コンベア搬送式の熱風乾燥炉が内を通過させて塗付け試験板を得た。塗付け条件は、PMTが240で、乾燥炉内通過時間が20秒間の条件とした。得られた試験塗板について下記の試験方法に基いて各種試験を行った。その試験結果を後記表1に示す。

【0128】 肌力強化

加工法：特殊ハゼ折り型デュポン衝突試験器を用い、試験面が外面になるように下板を2つ折りにした試験板の折り曲げ部の間に厚さ0.3mmのアルミニウム板を1枚挟んで試験器に設置し、接触面が平らな厚さ1kgの鉄の錘を高さ50cmから落下させて折り曲げ部に衝撃を与えた後、折り曲げ先端部に6.5Vの電圧を8秒間印加させた後の、折り曲げ先端部2mm間の電流値(mA)を測定し、下板折りに対照した。

- :電流値が0.5mA未満、  
○:電流値が0.5mA以上で1.0mA未満、  
△:電流値が1.0mA以上で5.0mA未満、  
×:電流値が5.0mA以上。

【0127】加工部副倉生：型盤プレス機を用いて試験  
建板の型盤加工を行った結果を、リング鋼2部、クエン  
酸2部及び食塩2部を脱イオン水100部に溶解した水  
溶液を充填した透明に巻を締め、酸洗加工された試験  
建板の型盤面が内容物に侵襲された状態で50℃の室内  
で5日間放置した。缶に付く腐食の状況を観察した。

下記表裏にて詳細した

- ：任意に異性は認められない、
- ：任意に異性は認められないが、恒くわずかに変化が認められる、
- △：任意に少し異性が認められる、
- ×：任意に若しく異性が認められる、

【0128】面硬化性（GPフェザリング性）：加工後耐食性を評価する場合と同様にして試験溶液に鋼板加工を行い、この鋼板を100℃の沸騰水中に10分間浸漬後、試験面を下列にした状態でその重の開口部を上方に引き上げるように開口し、開口部からの塩分の析出量を下式により評価した。

- ：強度の最大利得率が0.2mm未満、
- ：強度の最大利得率が0.2mm以上で0.5mm未満、
- △：強度の最大利得率が0.5mm以上で1.0mm未満、
- ×：強度の最大利得率が1.0mm以上。

【0129】蓄レトルト自化性：試験塗料を水に懸濁し、オートクレーブ中で125℃で30分間処理した塗膜の自化状態を下記試験により評価した。

- ：全く自化が認められない、  
○：ごくわずかに自化が認められる、  
△：少し自化が認められる、  
×：著しく自化が認められる。

60 【0130】衛生性：試験容器と活性炭処理した水道水とを、試験容器の底面積1 cm<sup>2</sup>に対して活性炭処理した水道水の量が1 ccとなる割合で、耐熱ガラス製容器に入れ、蓋をしてオートクレーブ中にて125度で30分間処理を行い、処理後の内容物について食品衛生法記載の放射線計に準じて、過マンガン酸カリウムの消費量(μmm)を算出する。衛生性を評価した。

- :消費量が1ppm未満、  
○:消費量が1ppm以上3ppm未満、  
△:消費量が3ppm以上10ppm未満、  
x:消費量が10ppm以上。

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

15

(15)

特開2002-275842

27

28

【0131】接着性：2枚の試験板（150×5mm）の塗膜面を被膜面としてナイロンフィルムを挟み込み、これを200℃で60秒間加熱し、その後200℃で30秒間加熱してナイロンを両塗膜に接着させたものを試験片とした。次に、この試験片のT型剝離強度を引張り試験機（島津オートグラフAGS-500A）を使用して引張り速度200mm/分、温度20℃の条件で\*

\*測定した。5回の平均値を下記基準により評価した。

○：3kg/5mm以上、

△：2kg/5mm以上で3kg/5mm未満、

×：1kg/5mm以上で2kg/5mm未満、

×：1kg/5mm未満。

【0132】

【表5】

	下地処理剤 No	加工性	加工後 耐水性	剥離強度 (G)				耐水性	耐熱性
				試験片 No	試験片 No	試験片 No	試験片 No		
試験片34	S1	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片35	S2	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片36	S3	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片37	S4	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片38	S5	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片39	S6	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片40	S7	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片41	S8	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片42	S9	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片43	S10	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片44	S11	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片10	H1	○	○	△	△	△	△	○	×
試験片11	H2	△	△	△	△	△	△	○	△
試験片12	H3	○	△	△	△	△	△	○	△

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

特許庁長官

F1

7-73-D (特許)

C09D 5/08

C09D 5/08

185/00

185/00

201/00

201/00

C23C 22/38

C23C 22/38

28/00

28/00

C

(72)発明者 磯崎 潤

神奈川県平塚市京八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内